

---

TITLE : COMPOSITE FOR REMOVING PIGMENT ADSORPTION

APPLICATION NO. : 2002-163566

DATE OF FILING: 30.04.2002

APPLICANT: ISI:KK

INVENTOR: TAKEDA ATSUSHI

---

**[ABSTRACT]**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cosmetic material for removing pigments whose highly concentrated particle is dispersed as a completely single particle when dispersed in a basic cosmetic material and globular particles of highly purified silicon oxide that can be adsorbed on an electrically strongly negative-charged surface of the particle to which pigment molecules are fixed.

SOLUTION: The particle of silicon dioxide for removing pigment adsorption is either amorphous silica or micro crystalline silica of high temperature series whose electrically charged globular shape is strongly negative and does not have a silanol group on the particle surface in a juvenile stage. The particles are characterized in that they are not coagulative but extremely fluid and completely dispersed in water and can be manufactured with the reaction of non-polluted high-frequency thermal plasma when highly purified silicon is used as a material and are also characterized in that the particle of silicon dioxide is a strongly adsorptive cosmetic material whose dispersed condition in a cream is extremely favorable when the particles of silicon dioxide are combined in high concentration.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-321343

(P2003-321343A)

(43) 公開日 平成15年11月11日 (2003. 11. 11)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>          | 識別記号 | F I           | ページコード (参考) |
|------------------------------------|------|---------------|-------------|
| A 6 1 K 7/48                       |      | A 6 1 K 7/48  | 4 C 0 8 3   |
| 7/00                               |      | 7/00          | B 4 G 0 6 6 |
|                                    |      |               | C 4 G 0 7 2 |
|                                    |      |               | K 4 G 0 7 5 |
| B 0 1 J 19/08                      |      | B 0 1 J 19/08 | K 4 J 0 0 2 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 書面 (全 9 頁) 最終頁に続く |      |               |             |

(21) 出願番号 特願2002-163566 (P2002-163566)

(22) 出願日 平成14年4月30日 (2002. 4. 30)

(71) 出願人 592083247

有限会社アイエスアイ

埼玉県浦和市本太5丁目40番6号

(72) 発明者 竹田 篤

埼玉県さいたま市本太5丁目40番6号有限  
会社アイエスアイ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素吸着除去組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、化粧料基材中に分散させたときに、完全に単一粒子として分散させることができ、色素分子を該粒子の強いマイナスの荷電表面に吸着固定できる高純度に酸化ケイ素球状粒子と、それらを高濃度で完全に分散させた色素除去化粧料を提供することである。

【解決手段】 本発明に係る色素吸着除去用二酸化ケイ素粒子は、高温型アモルファスシリカまたはマイクロクリスタルシリカであって、その形状は球状、表面荷電状態は強いマイナスであり、かつ初生的に粒子表面にシラノール基をもっていない。また、水中で極めて流動性よく完全に分散し、凝集しないもので高純度シリコンを原料として汚染のない高周波熱プラズマ反応によって製造されることを特徴としている。また、これらの二酸化ケイ素を高濃度で配合し、なおかつクリーム中での分散状態が極めて良好で色素分子の吸着力強い化粧料であることを特徴としている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】99.9重量%以上の二酸化ケイ素球状超微粒子であって、該超微粒子が球体をなし、5nm以上2μm以下の粒度分布範囲に属してなり、かつ粒子相互が強い負の荷電状態に帯電し、カウンターチャージによって凝集しない吸着体をなすことを特徴とする色素吸着除去組成物。

【請求項2】上記超微粒子が、高純度金属シリコンを高周波熱プラズマ中で蒸発酸化することにより得られた非晶質又は/及び超微細構造をもつマイクロクリスタリン結晶体よりなり初生的にはシラノール基をほとんど持たず、赤外部最大吸収が8.9-9.0μmにある二酸化ケイ素であることを特徴とする色素吸着除去組成物。

【請求項3】請求項1、請求項2記載の二酸化ケイ素球状超微粒子が、純水、エタノール、イソプロピルアルコール、ヒアルロン酸ナトリウムの群から選択される少なくとも1種以上の媒質中に凝集せず均一に分散してなり、かつ当該粒子が35重量%以内で10ストークス以下、好ましくは25重量%の配合率で5ストークス以下の低粘性を有することを特徴とする色素吸着除去組成物。

【請求項4】請求項1～3記載の粒子が、オイルインウォーター（O/W）型又はウォーターインオイル（W/O）型化粧品剤中に完全に単分散されてなり、ヒト皮膚細胞中又は皮膚基底部に存在するメラミン又はメラノサイト群から選択される色素分子、又は老斑を呈する二量体タンパク質色素に強く負の電荷を印加させ、セラミドを通路として該色素を強制吸着しつつ体外に排出することができることを特徴とする色素吸着除去組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の利用分野】本発明は色素吸着除去組成物に関し、特に、化粧品分野に有効な高純度球状二酸化ケイ素超微粒子を均一に分散した組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】二酸化ケイ素は古くから生体に非常に安全な物質として認識されており、医薬品、化粧品、食品でも使用されてきている。

【0003】しかるに、二酸化ケイ素を凝集なく単分散させる方法又は素材は容易に見つかっていない。特に、本発明の請求範囲のサブミクロン～ナノメートル領域においては、通常荷電バランスが多数のシラノール基によって崩れ強い凝集体をなすことが多い。

【0004】特にゾル・ゲル法又はアエロジル法によって得られた二酸化ケイ素においては、表面に多数のシラノール基が結合し、粒子間に空気が包含されるため、数μm～10μm程度の難分散体を形成してしまう。

【0005】この凝集体を構成するとき、組成物は非常にねばくなるため、単純に、当該二酸化ケイ素で純水中に分散させるに際しても、上記超微粒子の含有率は3～

5%以下でなければ組成物がのり状に固まってしまう。

【0006】さらに、当該二酸化ケイ素粒子表面には多数のシラノール基が存在し、粒子間において水素結合を行ったり、又、二酸化ケイ素四面体のC軸方向に、完全に加水分解しないR-OHが存在しているため、これら官能基末端に強固な水素結合が発生し、各粒子自体にあるべき電気的吸着力は極度に減少させられる。

【0007】また、これらの方法で製造された二酸化ケイ素粒子凝集体を、何らかの方法で分散させた化粧料としたときでも、安定性が悪く、流動性はそなわれることがほとんどである。

【0008】従って、本発明の目的において、高純度シリカによる吸着力を極限まで利用する化粧料の開発は、本発明者による別出願のシリカ超薄膜の応用以外にはみられなかった。

【0009】ここで、液体クロマトグラフィーなどのタンパク質吸着型分析システムに用いられる二酸化ケイ素単分散粒子は、主としてその一定サイズの粒子による空間を利用して、吸着作用の応用をしているので、特に、臨界型クロマトグラフィー以外では、二酸化ケイ素の均質な分散は問題となっていなかった。

【0010】一般に、しみを構成するメラミン色素よりもっと強固な結合様態をもつ色素分子は、老斑を作るタンパク質2量体であって、一度体内又は皮膚表面で老斑が産生された後は、これを除去することは極めて困難であることは医学界の常識となっている。

【0011】近年、これら色素除去に対し、外科的治療法としてレーザーメスなどを用いることが増加しているが、完全な処置を行うための技術的問題と、成功率、完治までの経過処置等さまざまな問題がある。又、処置単価がかなり高いことも問題となっている。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記の問題を解決するためなされたものであって、初生的にシラノール基をもたない熱プラズマ合成高純度真球状二酸化ケイ素微粒子又は超微粒子の表面に発達する強い負の荷電状態を、当該粒子間相互の凝集に消費させないで、完全な分散体中で極限に近い水素結合力又は/及びファンデアワールス力、及び電気的吸着力を発揮せしめ、色素分子又は/及びそれらの前駆体の吸着除去とその促進を行うように、本発明の二酸化ケイ素粒子を高濃度で化粧料中に均一分散させることによって、本目的を達成することをもって特徴としている。

【0013】上記課題の解決のため、高純度二酸化ケイ素微粒子は純度が少なくとも99.9%以上のシリコン粉末を原料として、該原料を44ミクロン以上の粒子サイズをカットした上で、アルゴン気流にのせて、3500℃以上のアルゴン・酸素プラズマ中に吹き込み、シリコン粉末を瞬時に原子状に気化させるとともに、酸化反応を急結せしめ、所望の球状二酸化ケイ素粉末を得る。

このプラズマ反応は、気体・固体反応によるものでこの粒子表面にはシラノール基が初生的に結合していないことを特徴としている。

【0014】当該二酸化ケイ素微粒子を完全に分散させるため、縦振幅が30ミクロン以上の超音波ホモジナイザーを用いる。この分散装置によって、本二酸化ケイ素固形分が35重量%以内においては、純水中に容易に完全に分散体が製造できる。特に、固形分が20重量%以下においては、分散体の粘性が非常に低いことを特徴としている。

【0015】上記分散体は、オイルインウォーター型又はウォーターインオイル型化粧料基剤中によく分散する。特に、化粧料製造時、乳化工程で80℃程度の加熱によっても凝集しないため、一般の高速真空ミキサーを用いることによって完全なエマルションを製造できることを特徴としている。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明における実施において、高周波熱プラズマ装置は13.56MHz、40KWの出力を持ち、トーチ部分が直径80mmである。原料粉末は、超音波振動により微動しつつ連続的にアルゴン気流にのせられてトーチ下部に吹き込まれてゆく。このとき、プラズマガスはアルゴンと酸素の混合気体であり、強い酸化力を持っている。このプラズマに原料のシリコン粉末が反応すると、即座にシリコンがガス化し酸素プラズマと結合し、アモルファス状態の二酸化ケイ素粉末が生成される。この粒子はほとんど完全な球体をなしており、粒子サイズは10nm～1.5μmの範囲に属し中心径はおおよそ150～200nmである。

【0017】上記粒子の中で、特に負の荷電量の強いサ※30

①本発明の二酸化ケイ素

②超純水

\*イズは、通常500nm以下と考えられるが、化粧料の流動性を考えると1μm以下にオーバーサイズをカットすることが望ましいため、縦振幅が50μmの超音波ホーンを搭載した強力なホモジナイザーによって純水中に上記のプラズマ装置で得られた粉体すべてを分散させようえ、1000rpmの遠心分離機中で分散スラリーから1000nm以上の粒子を強制的に沈降除去する。

【0018】この結果得られたスラリーの固形分濃度を測定し、純水を調整して、本発明の二酸化ケイ素が20重量%の完全分散体を得る。

【0019】次に、オイルインウォーター型化粧料の製造において、上記二酸化ケイ素20重量%の分散体を、水相すなわち精製水、1.3ブチレングリコールの混合体又は単相に均一分散させ、シリコーンオイル、スクワラン、流動パラフィン及び界面活性剤などの群から選ばれる油相とおおよそ60～80℃で真空高速ミキサーを用いて混合し冷却後完全なエマルションを得る。このときに酸化ケイ素の化粧料中の含有量は15%以下である。

【0020】

【本発明の実施例】(本発明の二酸化ケイ素微粒子の実施例1)出発原料として4N(99.99%)金属シリコン(25μm以下)を用いて、前記高周波プラズマ装置中で金属シリコンを蒸発気化させ瞬時に二酸化ケイ素粉末を得た。このとき、プラズマ装置のチャンバーボトムには比較的大きめの粒子が濃集したが、サイクロン捕集器にはフィルターを通じて微細な粒子(最大径1.4μm)しか捕獲されなかった。

【0021】上記粒子を前記超音波ホモジナイザー((株)ギンセン製)を用いて次の配合処方で分散した。

|          |            |
|----------|------------|
| 3 kg     | ( 30 重量%)  |
| 7 kg     | ( 70 重量%)  |
| 合計 10 kg | ( 100 重量%) |

【0022】上記分散体を連続式低速遠心機に投入し毎分1000回転で処理した。この結果、1μm以上の粒子は完全に除去された。

【0023】さらに、得られたスラリー中の固形分濃度を測定すると24.0%であった。そのため超純水を加え、正確に固形分が20.0%となるように調整した。

【0024】この分散体の粒子を透過型電子顕微鏡で観察したところ非常に良好な分散状態を示し、静電気によるドリフトが強くとめられた。

【0025】又、FTIRデータによれば、完全に水に

浸された状態であっても、当該二酸化ケイ素には、OH基の結合は非常に少くT(%)=5%未満であること、さらに通常の二酸化ケイ素には、みられない赤外吸収の位置のシフト、すなわち通常品では最大吸収が9.2μmであるのに対して本発明の粒子では8.95μmがあった。

【0026】(本発明の化粧料の実施例)次に、本発明の化粧料について説明する。二酸化ケイ素含有率を変化させ、化粧料を試作した。

【0027】

## 本発明の化粧料の配合例

|                   | 比較例    | 実施例 1  | 実施例 2  |
|-------------------|--------|--------|--------|
| ジメチルポリシロキサン       | 5.0%   | 5.0%   | 5.0%   |
| スクワラン             | 5.0%   | 5.0%   | 5.0%   |
| 流動パラフィン           | 5.0%   | 5.0%   | 5.0%   |
| パルミチン酸セチル         | 3.0%   | 3.0%   | 3.0%   |
| (a) モノステアリン酸グリセリル | 1.0%   | 1.0%   | 1.0%   |
| モノステアリン酸ソルビタン     | 1.0%   | 1.0%   | 1.0%   |
| パラベン (油性)         | 0.1%   | 0.1%   | 0.1%   |
| パラベン (水性)         | 0.1%   | 0.1%   | 0.1%   |
| 1,3ブチレングリコール      | 5.0%   | 5.0%   | 5.0%   |
| (b) 本発明の二酸化ケイ素    | 0.0%   | 4.0%   | 8.0%   |
| 超純水               | 74.8%  | 70.8%  | 66.8%  |
| 合計                | 100.0% | 100.0% | 100.0% |

【0028】上記実施例において、比較例は、本発明の二酸化ケイ素を配合しないベースクリームである。

(a)をそれぞれ軽量混合し、80℃に過熱し、(b)を混合乳化しエマルジョンを作成し室温まで冷却してクリームを得た。

【0029】上記実施例1は、本発明の二酸化ケイ素を4重量%配合したもので、比較例と製造方法は同じである。クリームの状態はかなり均質で乳白色を呈し、非常にめらかである。

【0030】上記実施例2は、本発明の二酸化ケイ素を8重量%配合したもので、比較例と製造方法は同じである。クリームの状態は、やや粘性が高いが非常にめらかで、凝集体はほとんどみられない。

【0031】上記実施例1及び2を用いて、比較的しみやそばかすの多いエキスパートサンプル20名を用いて色素吸着の試験を行った。

## ①実施例1の試験結果

エキスパートサンプル1：右の眼の下にクリームをのばして使用。一ヵ月後にそばかすの色がうすくなった。

エキスパートサンプル2：右の眼の下にクリームをスポ

(エキスパートサンプル) (比較例)

|   |      |
|---|------|
| 4 | 変化無し |
| 5 | 変化無し |
| 6 | 変化無し |
| 7 | 変化無し |
| 8 | 変化無し |

\*ット状に使用。3週間後からそばかすの色が明らかにうすくなった。

20 エキスパートサンプル3：右の眼の下にクリームをのばして使用した。2週間後に明らかにそばかすがうすくなった。

## ②実施例2の試験結果

エキスパートサンプル1：左の眼の下にクリームをやや厚めにのばして使用。1週間後にそばかすの色がうすくなり、一ヵ月後にかなりそばかすの範囲が小さくなった。

エキスパートサンプル2：左の眼の下にクリームをのばして使用。2週間後そばかすの範囲が小さくなった。

30 エキスパートサンプル3：左の眼の下にクリームを斑点状に厚くぬった。一週間でかなりそばかすの色がうすくなり、3週間で消滅した。

【0032】本発明の実施例2及び老斑をもつエキスパートサンプル5名に使用した。その結果は次の通りである。尚、楕円形老斑は1ケのみ対象とし、その1/3を比較例をぬり、中間部分に未使用帯を作り、残りを実施例2をぬった。

(実施例2)

|                       |
|-----------------------|
| 1ヶ月後老斑がうすくなった。        |
| 20～30日後老斑がうすくなった      |
| 1ヶ月後、老斑の面積が縮小         |
| 特に変化無し                |
| 2ヶ月後老斑の範囲が縮小、色が薄くなった。 |

【0033】(本発明の二酸化ケイ素微粒子を20%含有する水素化粧料の実施例) 本発明の二酸化ケイ素微粒子を30重量%超純粋中に投入し、前記の超音波ホモジ

50 ナイザーにより完全分散したのち、1000rpmで遠心分級した粗粒子を除去し、ついでスラリー部を蒸発乾燥させ300nm以下の粒子とした。この固型分の平均

粒子径は160nmであった。さらに、これを用いて次＊

＊の組成の水素化粧料を得た。

|                   |         |
|-------------------|---------|
| (a) 本発明の二酸化ケイ素    | 20.0重量% |
| (b) 純水            | 79.0重量% |
| (c) ヒアルロン酸ナトリウム1% | 1.0重量%  |

水溶液

上記配合において、(a)を粉碎後(b)に投入、超音波ホモジナイザーにて完全分散後、(c)を混合しミキシングした、この処方得た水系化粧料を、有機塩素系殺虫剤を混合したガーデニング塗料による汚染を受け皮膚黒化症となったエキスパートサンプル1名に対して適用した。

【0034】(皮膚黒化症エキスパートサンプルへの本発明の二酸化ケイ素20%配合水系化粧料モニタリング＊

※結果)ここで、汚染原因の塗料は、武田薬品工業(株)販売のキシラデコールで、その中にシフルトリン、アザコナゾールなど3種の有機塩素系殺虫剤が含まれている。エキスパートサンプルは、本塗料を無断使用されたため、強烈な免疫抗体反応とアレルギー症を呈し、斑点状に多数の皮膚黒化症が発生した。そのため、発病後1週間後に本発明の上記化粧料を患部全体に塗って原因物質の排除を試みた。その結果は次の通りであった。

| 経過時間    | 皮膚の状態                       |
|---------|-----------------------------|
| 投与後 1週間 | 黒色斑点がややうすくなった。              |
| 2週間     | 黒色斑点特有のかゆみと刺激が減少。           |
| 1ヶ月     | 斑点の数が減少してきた。<br>色が黒から灰色へ変化。 |
| 2ヶ月     | 斑点の色がかなり薄くなった。              |
| 6ヶ月     | 斑点が小さくなり色も薄くなった。            |
| 1年後     | 多少の斑点が残留している。               |

【0035】

【発明の効果】本発明の高純度二酸化ケイ素微粒子は前記の実施例のように、極めて高い単分散性と流動性粒子、粒子表面の荷電状態が強く負に帯電しているため、粒子間にカウンターチャージが作用し、化粧料中にこの二酸化ケイ素が配合されてもなお著しく優れた分散特性と流動性を持つ。又、電気的吸着現象及び水素結合など、皮膚細胞中のメラニン色素や、老斑を形成する強固なタンパク質2量体をも、セラミドを通過ルートとして引き出すことが判明した。そのため本発明の高純度プラズマ合成二酸化ケイ素は、従来不可能とされていた高い確率のしみなどの色素分子を吸着除去する化粧料を提供するものである。

【0036】また、色素分子のみならず、人類に有害な殺虫剤や環境ホルモンによるヒト皮膚への遺物の侵入によって起こされたアレルギー、急性中毒などの原因物質をも、当該二酸化ケイ素の吸着力で体外に排出除去できる化粧料を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】高純度二酸化ケイ素の走査型電子顕微鏡による

全体像観察である。

【図2】本発明に係る高純度二酸化ケイ素の遠心分級結果の透過型電子顕微鏡観察結果である。各回転数部分の粒子写真は、次のように示される。

(1) 1000rpm

1000rpm以下で沈殿した粒子の電子顕微鏡写真。

(2) 2000rpm

上記、(1)を除去した本発明の二酸化ケイ素を2000rpmで遠心分級した沈殿粒子の電子顕微鏡写真。

(3) 3000rpm

上記、(2)を除去した本発明の二酸化ケイ素を3000rpmで遠心分級した沈殿粒子の電子顕微鏡写真。

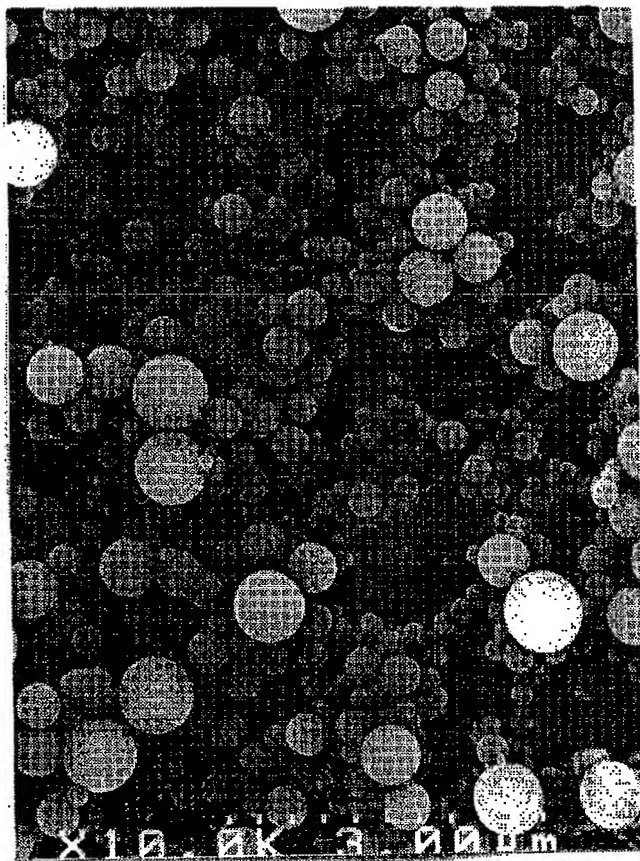
(4) 4000rpm

上記、(3)を除去した本発明の二酸化ケイ素を4000rpmで遠心分級した沈殿粒子の電子顕微鏡写真。

【図3】本発明の実施例3に係る化粧料中の、本発明の二酸化ケイ素の完全な分散状態の透過型電子顕微鏡観察結果である。白い部分は化粧品基材で、黒の陰影が球状の熱プラズマ合成高純度二酸化ケイ素である。

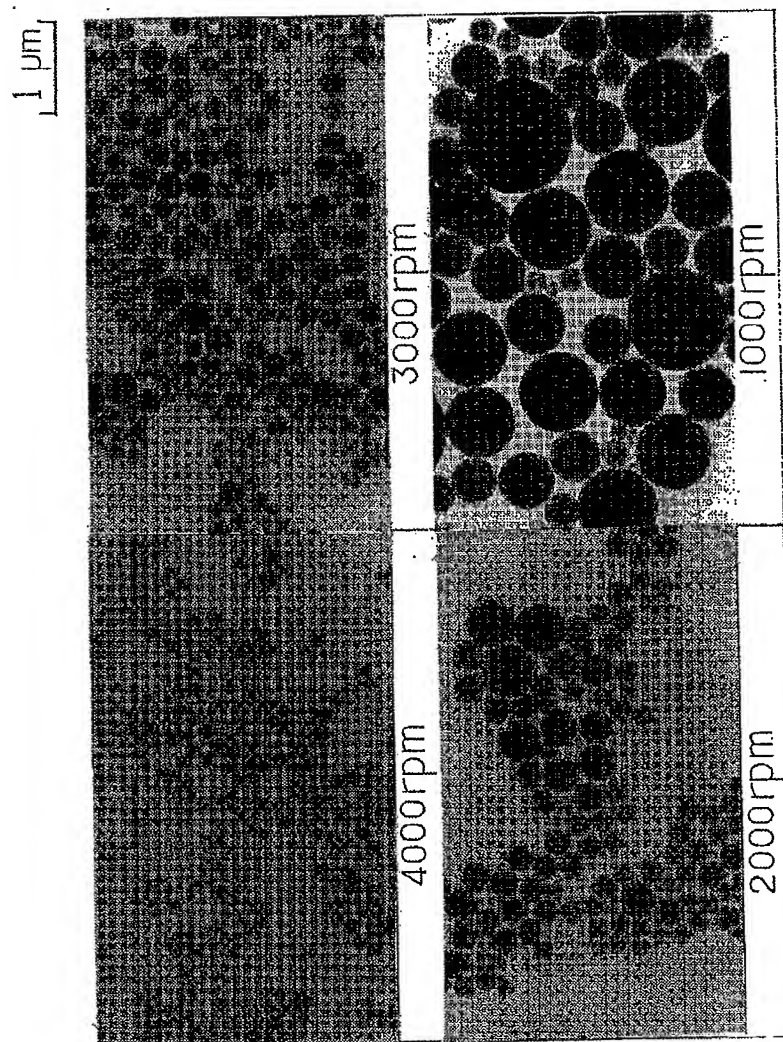
【図1】

図面代用写真



【図2】

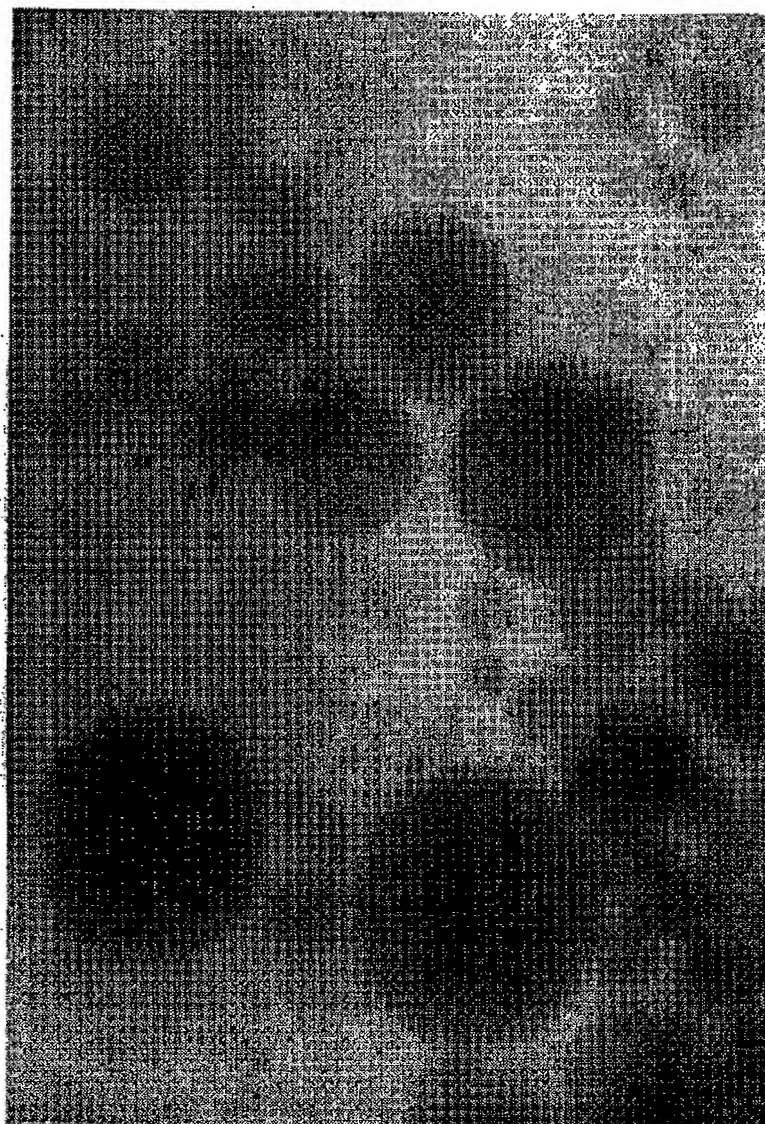
図面代用写真





【図3】

## 図面代用写真




---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 0 1 J 20/10

B 0 1 J 20/10

A

20/28

20/28

Z

C 0 1 B 33/18

C 0 1 B 33/18

Z

C O 8 K 3/36

F ターム(参考) 4C083 AB171 AB172 AC022 AC101  
AC122 AC352 AC422 AC442  
AC482 AD152 AD331 CC05  
DD32 DD33 EE07 EE16  
4G066 AA02A AA22B BA09 BA20  
BA33 BA38 CA10 CA20 EA20  
FA31  
4G072 AA25 BB05 DD07 DD08 GG02  
HH01 RR23 RR25 TT01 TT30  
UU30  
4G075 AA27 AA62 BA06 BD14 CA47  
CA51 CA62  
4J002 AA001 AE001 CP031 DJ016  
FD016 HA07 HA08

C O 8 K 3/36